

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-116046

(P2014-116046A)

(43) 公開日 平成26年6月26日(2014.6.26)

(51) Int.Cl.

G 1 1 B 5/84 (2006.01)

F I

G 1 1 B 5/84

A

テーマコード(参考)

5 D 1 1 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2012-269099 (P2012-269099)
 (22) 出願日 平成24年12月10日(2012.12.10)

(71) 出願人 000113263
 H O Y A 株式会社
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
 (74) 代理人 110000165
 グローバル・アイピー東京特許業務法人
 (72) 発明者 飯泉 京介
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 H O
 Y A 株式会社内
 (72) 発明者 田村 健
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 H O
 Y A 株式会社内
 Fターム(参考) 5D112 AA02 AA24 BA03 BA09 GA08
 GA09

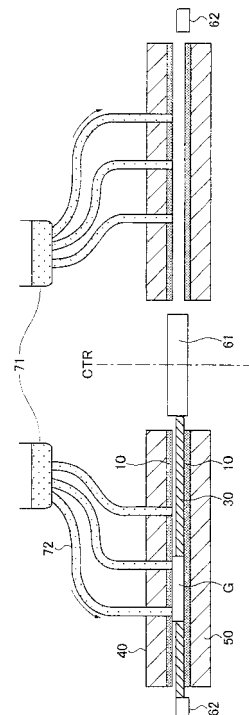
(54) 【発明の名称】 磁気ディスク用ガラス基板の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 研磨剤として粒状のジルコニアを含む研磨液を用いてガラス基板の主表面を研磨した後に、ガラス基板の主表面にジルコニア粒子が残留することを抑制するようにした磁気ディスク用ガラス基板の製造方法を提供する。

【解決手段】 ジルコニアの砥粒を含む研磨液を用いてガラス基板Gの主表面を研磨する研磨処理と、洗浄液を使用して前記研磨処理後のガラス基板を洗浄する洗浄処理とを有する磁気ディスク用ガラス基板の製造方法であって、前記洗浄液は、少なくともフッ素イオンを含み、前記研磨処理と洗浄処理との間に、ホスホン酸を含む液に接触させる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジルコニアの砥粒を含む研磨液を用いてガラス基板の主表面を研磨する研磨処理と、洗浄液を使用して前記研磨処理後のガラス基板を洗浄する洗浄処理とを有する磁気ディスク用ガラス基板の製造方法であって、

前記洗浄液は、少なくともフッ素イオンを含み、

前記研磨処理と洗浄処理との間に、ホスホン酸を含む液に接触させることを特徴とする

、
磁気ディスク用ガラス基板の製造方法。

【請求項 2】

前記ホスホン酸は、分子量が 300 以下のヒドロキシエチレンジホスホン酸 (HEDP) またはニトリロトリスメチレンホスホン酸 (NTMP) であることを特徴とする、

請求項 1 に記載された磁気ディスク用ガラス基板の製造方法。

【請求項 3】

前記洗浄液はさらに、酸及び還元剤のうち少なくともいずれかを含むことを特徴とする

、
請求項 1 又は 2 に記載された磁気ディスク用ガラス基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、磁気ディスク用ガラス基板の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

今日、パーソナルコンピュータ、あるいは DVD (Digital Versatile Disc) 記録装置等には、データ記録のためにハードディスク装置 (HDD: Hard Disk Drive) が内蔵されている。特に、ノート型パーソナルコンピュータ等の可搬性を前提とした機器に用いられるハードディスク装置では、ガラス基板に磁性層が設けられた磁気ディスクが用いられ、磁気ディスクの面上を僅かに浮上させた磁気ヘッドで磁性層に磁気記録情報が記録され、あるいは読み取られる。この磁気ディスクの基板として、金属基板 (アルミニウム基板) 等に比べて塑性変形し難い性質を持つことから、ガラス基板が好適に用いられる。

【0003】

また、ハードディスク装置における記憶容量の増大の要請を受けて、磁気記録の高密度化が図られている。例えば、磁性層における磁化方向を基板の面に対して垂直方向にする垂直磁気記録方式を用いて、磁気記録情報エリアの微細化が行われている。これにより、1枚のディスク基板における記憶容量を増大させることができる。このようなディスク基板においては、磁性層の磁化方向が基板面に対して略垂直方向に向くように、基板表面を出来る限り平らにして磁性粒の成長方向を垂直方向に揃えることが好ましい。

さらに、記憶容量の一層の増大化のために、DFH (Dynamic Flying Height) 機構を搭載した磁気ヘッドを用いて磁気記録面からの浮上距離を極めて短くすることにより、磁気ヘッドの記録生素子と磁気ディスクの磁気記録層との間の磁気的スペーシングを低減して情報の記録再生の精度をより高める (S/N 比を向上させる) ことも行われている。この場合においても、磁気ヘッドによる磁気記録情報の読み書きを長期に亘って安定して行うために、磁気ディスクの基板の表面凹凸は可能な限り小さくすることが求められる。

【0004】

磁気ディスク用ガラス基板を作製する工程には、例えば、プレス成形後に平板状となったガラス基板の主表面の平坦度を向上させるために固定砥粒による研削を行う研削工程と、この研削工程によって主表面に残留したキズ、歪みの除去を目的とする主表面の研磨工程が含まれる。

従来、上記主表面の研磨工程においては、研磨剤として酸化セリウム (二酸化セリウム) 砥粒を用いる方法が知られている (特許文献 1)。研磨剤として酸化セリウム砥粒を用

10

20

30

40

50

いる方法によれば、磁気ディスク用ガラス基板の主表面に残留したキズや歪みを高い研磨レートで除去でき、磁気ディスク用ガラス基板に必要とされる主表面の表面凹凸を効率良く達成することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-254166号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

ところで、近年、希土類であるセリウムを安定的に調達することが困難となっており、それに伴ってセリウムの価格が高騰していることから、磁気ディスク用ガラス基板の製造においても、酸化セリウムに代わる研磨剤の開発が要請されている。

酸化セリウムに代わる研磨剤として、酸化ジルコニウム（ジルコニア）は有力な候補の一つであるが、研磨剤としてジルコニアを含む研磨剤を使用した場合、磁気ディスク用ガラス基板に対するジルコニアの化学的な相互作用や表面張力等により、研磨後の磁気ディスク用ガラス基板の表面には、ジルコニアの粒子が強固に付着する、あるいは表面に埋まる等して高い割合で残留することがわかってきた。

研磨後の磁気ディスク用ガラス基板の表面にジルコニアの粒子が残留していると、全体的な基板の表面凹凸を限りなく小さくしたとしても、当該ガラス基板から作製した磁気ディスクの表面凹凸が局部的に悪化し、磁気ヘッドによる磁気記録情報の長期に亘る安定した読み書きを阻害する。また、ジルコニア粒子による研磨の後に、ジルコニア粒子よりも粒径が小さいコロイダルシリカ等を研磨剤として用いる最終研磨工程を行う場合には、残留するジルコニア粒子に起因して、基板表面にスクラッチやキズが生じて基板表面の品質を劣化させる。

20

また、主表面以外の、基板の端部にもジルコニア粒子が残留しやすいことがわかってきた。これは、基板の主表面の研磨がキャリアに基板を保持しながら実施される場合、基板の端部とキャリアとが研磨中に擦れるためと考えられる。キャリアは研磨パッドよりも硬いため、ジルコニアの粒子を基板に押し付けたり、埋め込む力が主表面よりも強く作用すると考えられる。基板の端部に残留したジルコニアの粒子は、その後の成膜プロセス等において少しずつ剥離して主表面に移着するなどしてコンタミネーションとなり、成膜工程などの歩留まりを下げる恐れがある。

30

【0007】

ガラス基板の表面を研磨した後にその表面に残留するジルコニア粒子を洗浄により除去できればよいのであるが、ジルコニアは化学的に非常に安定で難溶性の物質であり、ガラス基板の表面からジルコニア粒子を有効に除去する洗浄方法は知られていない。

例えば、アルカリ性水溶液は、無機物であるジルコニアへの化学的な作用力が弱く、ガラス基板の表面に残留するジルコニアの粒子を十分に除去できない。また、高温下での強酸性水溶液を洗浄液として用いる洗浄方法、あるいは塩化物イオンを含む洗浄液を用いる洗浄方法では、磁気ディスク用ガラス基板の表面にエッチング作用を施し、表面に残留するジルコニアを除去するが、ガラス基板の表面が損傷を受け、製品としてのガラス基板の品質が低下する虞がある。

40

また、フッ素イオンを含む洗浄液を用いた洗浄方法が知られており、この洗浄方法は酸化セリウムを含む研磨剤を溶解除去するには有効な方法であるが、化学的に非常に安定なジルコニアを含む研磨剤に対しては効果が十分ではない。つまり、この洗浄方法を用いたとしてもガラス基板上にジルコニア粒子が多く残留してしまうことがわかっている。

【0008】

そこで、本発明は、研磨剤として粒状のジルコニアを含む研磨液を用いてガラス基板の主表面を研磨した後に、ガラス基板の主表面にジルコニア粒子が残留することを抑制するようにした磁気ディスク用ガラス基板の製造方法を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題に対して発明者らが鋭意研究した結果、以下の点を見出した。すなわち、フッ素イオンを含む洗浄液を用いてガラス基板の洗浄を行う前に、ホスホン酸を含む液にガラス基板を接触させたところ、洗浄性が改善してガラス基板に残留するジルコニア粒子の量が問題ないレベルとなった。詳細なメカニズムは不明であるが、ホスホン酸のキレート効果によってジルコニア砥粒とガラス基板との間にホスホン酸が入り込んで付着力を弱めた上でフッ素イオンの洗浄によるエッチング効果で効果的にジルコニア粒子がガラス表面から除去できたと考えられる。また、ホスホン酸には分散効果もあるため、ガラス基板の表面から離れたジルコニア粒子の周りにも付着して、ガラス基板へのジルコニア粒子の再付着を抑制したことも寄与したと考えられる。

10

以上の観点から、本発明は、ジルコニアの砥粒を含む研磨液を用いてガラス基板の主表面を研磨する研磨処理と、洗浄液を使用して前記研磨処理後のガラス基板を洗浄する洗浄処理とを有する磁気ディスク用ガラス基板の製造方法であって、前記洗浄液は、少なくともフッ素イオンを含み、前記研磨処理と洗浄処理との間に、ホスホン酸を含む液に接触させることを特徴とする。

【0010】

本発明の磁気ディスク用ガラス基板の製造方法において、前記ホスホン酸は、分子量が300以下のヒドロキシエチリデンジホスホン酸(HEDP)またはニトリロトリスメチレンホスホン酸(NTMP)であることが好ましい。

20

【0011】

本発明の磁気ディスク用ガラス基板の製造方法において、前記洗浄液はさらに、酸及び還元剤のうち少なくともいずれかを含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0012】

本発明に係る磁気ディスク用ガラス基板の製造方法によれば、研磨剤として粒状のジルコニアを含む研磨液を用いてガラス基板の主表面を研磨した後に、ガラス基板の主表面にジルコニア粒子が残留することを抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

30

【図1】第1研磨工程で使用される研磨装置(両面研磨装置)の概略断面図。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本実施形態の磁気ディスク用ガラス基板の製造方法について詳細に説明する。

【0015】

[磁気ディスク用ガラス基板]

本実施形態における磁気ディスク用ガラス基板の材料として、アルミノシリケートガラス、ソーダライムガラス、ポロシリケートガラスなどを用いることができる。特に、化学強化を施すことができ、また主表面の平坦度及び基板の強度において優れた磁気ディスク用ガラス基板を作製することができるという点で、アルミノシリケートガラスを好適に用いることができる。アモルファスのアルミノシリケートガラスとするとさらに好ましい。

40

【0016】

本実施形態の磁気ディスク用ガラス基板の組成を限定するものではないが、本実施形態のガラス基板は好ましくは、酸化物基準に換算し、モル%表示で、 SiO_2 を50~75%、 Al_2O_3 を1~15%、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O から選択される少なくとも1種の成分を合計で5~35%、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 及び ZnO から選択される少なくとも1種の成分を合計で0~20%、ならびに ZrO_2 、 TiO_2 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 及び HfO_2 から選択される少なくとも1種の成分を合計で0~10%、有する組成からなるアモルファスのアルミノシリケートガラスである。

50

【0017】

本実施形態のガラス基板は好ましくは、例えば特開2009-99239号公報に開示されるように、質量%表示にて、 SiO_2 を57~75%、 Al_2O_3 を5~20%、(ただし、 SiO_2 と Al_2O_3 の合計量が74%以上)、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 および TiO_2 を合計で0%を超え、6%以下、 Li_2O を1%を超え、9%以下、 Na_2O を5~18%(ただし、質量比 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ が0.5以下)、 K_2O を0~6%、 MgO を0~4%、 CaO を0%を超え、5%以下(ただし、 MgO と CaO の合計量は5%以下であり、かつ CaO の含有量は MgO の含有量よりも多い)、 $\text{SrO} + \text{BaO}$ を0~3%、有する組成からなるアモルファスのアルミノシリケートガラスであってもよい。

10

【0018】

本実施形態のガラス基板は、例えば特許4815002号に開示されるように、酸化物基準の質量%で、 SiO_2 :45.60~60%、および Al_2O_3 :7~20%、および B_2O_3 :1.00~8%未満、および P_2O_5 :0.50~7%、および TiO_2 :1~15%、およびROの合計量:5~35%(ただしRはZn及びMg)の各成分を含有し、 CaO の含有量が3.00%以下、 BaO の含有量が4%以下であり、 PbO 成分、 As_2O_3 成分および Sb_2O_3 成分および Cl^- 、 NO^- 、 SO^{2-} 、 F^- 成分を含有せず、主結晶相として RAl_2O_4 、 R_2TiO_4 、(ただしRはZn、Mgから選択される1種類以上)から選ばれる一種以上を含有し、主結晶相の結晶粒径が0.5nm~20nmの範囲であり、結晶化度が15%以下であり、比重が2.95以下であることを特徴とする結晶化ガラスであってもよい。

20

【0019】

本実施形態の磁気ディスク用ガラス基板の組成は、必須成分として、 SiO_2 、 Li_2O 、 Na_2O 、ならびに、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO からなる群から選ばれる一種以上のアルカリ土類金属酸化物を含み、 MgO 、 CaO 、 SrO および BaO の合計含有量に対する CaO の含有量のモル比($\text{CaO}/(\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO})$)が0.20以下であって、ガラス転移温度が650以上であってもよい。このような組成の磁気ディスク用ガラス基板は、エネルギーアシスト磁気記録用磁気ディスクに使用される磁気ディスク用ガラス基板に好適である。

【0020】

本実施形態における磁気ディスク用ガラス基板は、円環状の薄板のガラス基板である。磁気ディスク用ガラス基板のサイズは問わないが、例えば、公称直径2.5インチの磁気ディスク用ガラス基板として好適である。

30

【0021】

[磁気ディスク用ガラス基板の製造方法]

以下、本実施形態の磁気ディスク用ガラス基板の製造方法について、工程毎に説明する。ただし、各工程の順番は適宜入れ替えてもよい。

【0022】

(1)ガラス基板の成形およびラッピング工程

例えばフロート法によって板状ガラスを形成した後、この板状ガラスから、磁気ディスク用ガラス基板の元となる所定形状のガラス基板が切り出される。フロート法の代わりに、例えば上型と下型を用いたプレス成形によってガラス基板を成形してもよい。なお、ガラス基板は、これらの方法に限らず、ダウンドロー法、リドロ法、フュージョン法などの公知の製造方法を用いて製造することもできる。

40

なお、ガラス基板の両主表面に対して、必要に応じて、アルミナ系遊離砥粒を用いたラッピング加工を行ってもよい。

【0023】

(2)コアリング工程

円筒状のダイヤモンドドリルを用いて、円盤状ガラス基板の中心部に内孔を形成し、円環状のガラス基板とする。なお、ダイヤモンドカッター等によるスクライピングを用いる

50

こともできる。

【 0 0 2 4 】

(3) チャンファリング工程

コアリング工程の後、端部（外周端面及び内周端面）に面取り面を形成するチャンファリング工程が行われる。チャンファリング工程では、コアリング工程によって円筒状に加工された積層体の外周面および内周面に対して、例えば、ダイヤモンド砥粒を用いたメタルボンド砥石等によって面取りが施される。

【 0 0 2 5 】

(4) 端面研磨工程（機械加工工程）

次に、円環状のガラス基板の端面研磨（エッジポリッシング）が行われる。

端面研磨では、円環状のガラス基板の内周端面及び外周端面をブラシ研磨により鏡面仕上げを行う。このとき、酸化セリウム等の微粒子を遊離砥粒として含むスラリーが用いられる。端面研磨を行うことにより、円環状ガラス基板の端面での塵等が付着した汚染、ダメージあるいはキズ等の損傷の除去を行うことにより、サーマルアスペリティの発生の防止や、ナトリウムやカリウム等のコロージョンの原因となるイオン析出の発生を防止することができる。

【 0 0 2 6 】

(5) 固定砥粒による研削工程

固定砥粒による研削工程では、両面研削装置を用いてガラス基板の主表面に対して研削加工を行う。研削による取り代は、例えば数 μm ~ 100 μm 程度である。両面研削装置は、上下一対の定盤（上定盤および下定盤）を有しており、上定盤および下定盤の間にガラス基板が挟持される。そして、上定盤または下定盤のいずれか一方、または、双方を移動操作することにより、ガラス基板と各定盤とを相対的に移動させることで、このガラス基板の両主表面を研削することができる。

【 0 0 2 7 】

(6) 第 1 研磨（主表面研磨）工程

次に、研削されたガラス基板の主表面に第 1 研磨が施される。第 1 研磨による取り代は、例えば数 μm ~ 50 μm 程度である。第 1 研磨は、固定砥粒による研削により主表面に残留したキズ、歪みの除去、表面凹凸（マイクロウェービネス、粗さ）の調整を目的とする。

[研磨装置]

第 1 研磨工程で使用される研磨装置について、図 1 を参照して説明する。図 1 は、第 1 研磨工程で使用される研磨装置（両面研磨装置）の概略断面図である。なお、この研磨装置と同様の構成は、上述した研削工程に使用される研削装置においても適用できる。

【 0 0 2 8 】

図 1 に示すように、研磨装置は、上下一対の定盤、すなわち上定盤 40 および下定盤 50 を有している。上定盤 40 および下定盤 50 の間にガラス基板 G が挟持され、上定盤 40 または下定盤 50 のいずれか一方、または、双方を移動操作することにより、ガラス基板 G と各定盤とを相対的に移動させることで、このガラス基板 G の両主表面を研磨することができる。

【 0 0 2 9 】

図 1 を参照して研磨装置の構成をさらに具体的に説明する。

研磨装置において、下定盤 50 の上面および上定盤 40 の底面には、全体として円環形状の平板の研磨パッド 10（樹脂ポリッシャ）が取り付けられている。太陽歯車 61、外縁に設けられた内歯車 62 および円盤状のキャリア 30 は全体として、中心軸 CTR を中心とする遊星歯車機構を構成する。円盤状のキャリア 30 は、内周側で太陽歯車 61 に噛合し、かつ外周側で内歯車 62 に噛合するとともに、ガラス基板 G（ワーク）を 1 または複数収容し保持する。下定盤 50 上では、キャリア 30 が遊星歯車として自転しながら公転し、ガラス基板 G と下定盤 50 とが相対的に移動させられる。例えば、太陽歯車 61 が CCW（反時計回り）の方向に回転すれば、キャリア 30 は CW（時計回り）の方向に回

10

20

30

40

50

転し、内歯車 6 2 は C C W の方向に回転する。その結果、研磨パッド 1 0 とガラス基板 G の間に相対運動が生じる。同様にして、ガラス基板 G と上定盤 4 0 とを相対的に移動させてよい。

【 0 0 3 0 】

上記相対運動の動作中には、上定盤 4 0 がガラス基板 G に対して（つまり、鉛直方向に）所定の荷重で押圧され、ガラス基板 G に対して研磨パッド 1 0 が押圧される。また、図示しないポンプによって研磨液（スラリー）が、研磨液供給タンク 7 1 から 1 または複数の配管 7 2 を経由してガラス基板 G と研磨パッド 1 0 の間に供給される。この研磨液に含まれる研磨剤によってガラス基板 G の主表面が研磨される。ここで、ガラス基板 G の研磨に使用された研磨液は上下定盤から排出され、図示しないリターン配管によって研磨液供給タンク 7 1 へ戻されて再使用されるのが好ましい。

10

なお、この研磨装置では、ガラス基板 G に対する所望の研磨負荷を設定する目的で、ガラス基板 G に与えられる上定盤 4 0 の荷重が調整されることが好ましい。

【 0 0 3 1 】

本実施形態の研磨装置で使用される研磨液は、研磨剤としてのジルコニアを含むものであれば如何なる成分のものでよいが、以下に好ましい研磨液の成分例を開示する。

(A) 粒状のジルコニア（二酸化ジルコニウム； ZrO_2 の微粒子）を含む研磨剤

(B) リン酸塩、スルホン酸塩、ポリカルボン酸及びポリカルボン酸塩からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む第 1 添加剤

(C) 再凝集防止剤を含む第 2 添加剤

20

また、研磨剤の分散性を向上させる目的で、上記研磨液は、更に、(D) 粒径が前記ジルコニアよりも小さい粒状の二酸化珪素および / または二酸化チタンを含む第 3 添加剤、を含むことがさらに好ましい。

【 0 0 3 2 】

上記研磨剤および第 1 ~ 第 3 添加剤を、水あるいはアルカリ性溶液などの液体中に混濁させて研磨液（スラリー）を生成する。

なお、研磨液に上記添加剤を加えるのが好ましいのは以下の理由による。すなわち、仮にジルコニアのみを研磨液に混濁させた場合、研磨中あるいは研磨液供給タンク内においてジルコニアの粒子がハードケーキ化（一度分散させた研磨剤中の砥粒が強固に結合し、再度分散が難しくなること）しやすい。このジルコニアの粒子のハードケーキ化によって、研磨レートおよび主表面の表面凹凸の精度が劣化し、主表面のスクラッチが生じやすくなる。そのため、ハードケーキ化しやすいジルコニアの粒子を十分に分散させ、かつ再凝縮を防止する目的で上記第 1 ~ 第 3 添加剤を研磨液に混入することが好ましい。

30

【 0 0 3 3 】

また、ガラス基板に対する研磨剤の研磨能力等の観点から、研磨液に例えば水酸化カリウムや水酸化ナトリウムを添加することにより pH で 6 ~ 12 程度の研磨液とすることが好ましい。

【 0 0 3 4 】

上述した好ましい研磨液の例において、粒状のジルコニアからなる研磨剤が 5 ~ 20 重量 % 含まれることが好ましい。研磨剤（研磨砥粒）としてのジルコニアの平均粒径（D50）は、十分な研磨レート（例えば 0.5 μm / 分）を有し、かつ、ガラス基板 G の表面凹凸について、集光ランプの検査でキズが確認されず、うねり（Waviness）が 1 nm 以下、微小うねり（Micro Waviness）が 2 nm 以下となる研磨能力を確保する観点から、好ましくは 0.2 ~ 10 μm 、より好ましくは 0.2 ~ 2 μm 、さらに好ましくは 0.2 ~ 0.6 μm である。平均粒径（D50）とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さいほうから計算して 50 % となる粒径を意味している。

40

なお、うねり（Waviness）は、例えば、K L A T E N C O R 社製 O p t i f l a t により計測することができ、微小うねり（Micro Waviness）は例えばポリテック社製 T h o t により計測することができる。

【 0 0 3 5 】

50

上述した好ましい研磨液の例において、リン酸塩、スルホン酸塩、ポリカルボン酸及びポリカルボン酸塩からなる群より選択される少なくとも1種を含む第1添加剤が0.01~5重量%含まれることが好ましい。リン酸塩としては、例えば、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等が挙げられる。

【0036】

上述した好ましい研磨液の例において、再凝集防止剤を含む第2添加剤が0.01~5重量%含まれることが好ましい。再凝集防止剤の種類を特に限定するものではないが、例えばセルロース(微結晶)、カルボキシメチルセルロース、マルトース、フルクトースなどの糖類や繊維から適宜選択されてよい。

【0037】

上述した好ましい研磨液の例において、更に粒径が前記ジルコニアよりも小さい粒状の二酸化珪素(SiO_2)および/または二酸化チタン(TiO_2)を含む第3添加剤が0.05~5重量%含まれることが好ましい。また、第3添加剤として、粉末状のクォーツ(石英)を加えてもよい。例えば、ジルコニアの平均粒径(D50)を0.2~10 μm とすると、第3添加剤に含まれる二酸化珪素および/または二酸化チタンの粒径(平均粒径)を10~100nmとする。二酸化珪素としては、コロイダルシリカ、フュームドシリカ、フューズドシリカなどから適宜選択されてよい。

【0038】

上記研磨液を用いてガラス基板を研磨した後、ガラス基板は洗浄される。ガラス基板の洗浄では、フッ素イオンを含む洗浄液が用いられる。フッ素イオンは、例えばケイフッ酸を洗浄液に含むことで供給することができる。洗浄液は、還元剤としてのアスコルビン酸、及び硫酸等の強酸のうち少なくともいずれかをさらに含むことが好ましい。これにより、ジルコニア粒子を僅かながら溶解除去することができる。例えば、洗浄液は、フッ素イオンを0.001~0.02[mol/L]、硫酸を0.05~1[mol/L]、アスコルビン酸を0.001~0.2[mol/L]、含む。

フッ素イオンを含む洗浄液については、例えば特許第4041110号を参照されたい。

【0039】

本実施形態では、研磨後のガラス基板を直ちにフッ素イオンを含む洗浄液による洗浄に供すのではなく、その間に、ホスホン酸を含む液(ホスホン酸液)にガラス基板を接触させる。これは、研磨後にガラス基板の表面に残留するジルコニア粒子を効果的に除去することを目的としている。ジルコニア粒子が効果的に除去できる理由は、以下のように推定される。すなわち、ガラス基板の表面をホスホン酸液に接触させることで、ホスホン酸のキレート効果によって、ガラス基板とその表面に残留するジルコニア粒子との間に入り込んで付着力を弱めた上で、その後のフッ素イオンの洗浄によるエッチング効果によって効果的にジルコニア粒子をガラス基板の表面から除去すると考えられる。また、ホスホン酸には分散効果もあるため、ガラス基板の表面から離れたジルコニア粒子の周りにも付着して、ガラス基板へのジルコニア粒子の再付着を抑制すると考えられる。

【0040】

上記ホスホン酸液に含まれるホスホン酸の例としては、PBT C (Phosphonobutane Tricarboxylic Acid)、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸(HEDP: Hydroxyethylidene Diphosphonic Acid)、ニトリロトリスメチレンホスホン酸(NTMP: Nitrilotris (Methylene Phosphonic Acid))、EDTMP (Ethylene Diamine Tetra (Methylene Phosphonic Acid))等が挙げられる。これらのホスホン酸はリン酸基がそれぞれ、1~4つである。

上記ホスホン酸液に含まれるホスホン酸は、ヒドロキシエチリデンジホスホン酸(HEDP)またはニトリロトリスメチレンホスホン酸(NTMP)であることが好ましい。これらのホスホン酸のジルコニア粒子に対するキレート効果と分散効果が特に高いためである。

ホスホン酸は、分子量が300以下とすることが好ましい。これは、ホスホン酸液に対

10

20

30

40

50

するホスホン酸の溶解度を高くできるので、ガラス基板の表面に析出して汚染源となる恐れがなく、また、ジルコニア粒子に対するキレート効果と分散効果が高くなるためである。

ガラス基板のホスホン酸液への接触方法は特に限定されるものではないが、例えば、ガラス基板をホスホン酸液に所定時間浸漬させることが好ましい。また、超音波を照射させるとより好ましい。ホスホン酸液は、純水にホスホン酸0.1~10vol%を添加して作成することができる。また、pH1~3の酸性に調整することが好ましい。これは、pH1~3とすることで、ホスホン酸の水溶性を高くしてキレート効果や分散効果を発揮し易くできるほか、ガラス基板表面へのエッチング作用によってジルコニア粒子をガラス基板表面から離し易くできるからである。

【0041】

なお、ガラス基板の端面については主表面よりもジルコニア粒子が残留しやすいことがわかっているが、本実施形態のように、ホスホン酸液に接触させた後にガラス基板をフッ素イオンを含む洗浄液によって洗浄することによって、端面に残留するジルコニア粒子を除去することができる。この点は、ガラス基板の端面の表面粗さRaが0.015 μ m以下である場合に、特に有効である。ガラス基板の端面の表面粗さRaは、側壁面及び/又は面取面上の所定サイズの領域(例えば、50 μ m四方の評価領域)について測定された値とすることができる。レーザ顕微鏡としては、キーエンス製VK-X200(例えば、分解能:0.7nm,観察倍率:1000倍,Z軸測定ピッチ:0.1 μ m,カットオフ値s:0.08 μ m,カットオフ値c:0.25nmとする。)を用いることができる。

【0042】

研磨液に含有させるジルコニア砥粒は、湿式法で製造され、粒径が70~200nmの範囲内の1次粒子が集合してなるジルコニア粒子であることが好ましい。また、研磨砥粒の1次粒子径とは一定の相関関係にある指標として、BET比表面積が知られているが、この観点では、ジルコニア砥粒は、湿式法で製造され、そのBET比表面積が4~15m²/gの範囲内にあることが好ましい。このような1次粒子の集合体からなるジルコニア砥粒を研磨剤として使用することで、ガラス基板に残留するジルコニア粒子をより効果的に除去することができる。これは、ジルコニア粒子が微小であるため、ホスホン酸が接触(吸着)するジルコニア粒子の表面積が大きくなり、ガラス基板とその表面に残留するジルコニア粒子との間の付着力をより有効に低減させることができるためであると考えられる。

【0043】

洗浄方法としては、浸漬洗浄法、シャワー洗浄法、ブラシ洗浄法、超音波洗浄法、スクラブ洗浄法等が挙げられ、これらのうち少なくとも一種又は二種以上が組み合わされて実施されうるが、中でも超音波洗浄法を採ることが好ましい。超音波洗浄法とは洗浄槽内で洗浄液に浸漬されたガラス基板に超音波を照射し、キャビテーション効果等の物理的な力を利用して洗浄する方法である。超音波洗浄法は、ガラス基板の表面を傷付けにくく、物理的に異物を除去するため、平滑度を維持しながら清浄度を高めやすく、洗浄方法として好ましい方法である。

超音波洗浄における超音波の周波数は、例えば28~1,000kHz程度であるが、ガラス基板表面において十分なキャビテーション効果を得つつガラス基板表面を傷付けにくいという理由から28~80kHzの範囲の比較的低周波数が好ましい。

【0044】

また、超音波洗浄においては、洗浄槽内で洗浄液に浸漬されたガラス基板に超音波を照射しながら、ガラス基板を縦または横方向に揺動させることがさらに好ましい。

これは以下の理由による。つまり、超音波洗浄においては、洗浄槽の底部に設けられた振動板を超音波で縦方向に振動させることによって行われるため、この発生した超音波は洗浄液中を縦波として伝播する。つまり、超音波による波の振動方向は一方向のみであるため、洗浄槽内のワークであるガラス基板の配置によっては、超音波によるキャビテーシ

10

20

30

40

50

オン効果の強い部分と弱い部分とが生じることになる。超音波によるキャビテーション効果の弱い部分については、研磨砥粒のジルコニア粒子の洗浄効果が弱くなり、ガラス基板に残留する可能性が高くなる。そこで、縦方向の超音波振動に加えて、洗浄槽の横方向の揺動を併用することによって、ガラス基板に対して超音波によるキャビテーション効果を、ガラス基板における位置によらずにより均一に発揮させることができるようになる。

【0045】

(7) 化学強化工程

次に、第1研磨工程後のガラス基板は化学強化される。

化学強化液として、例えば硝酸カリウム(60重量%)と硫酸ナトリウム(40重量%)の混合液等を用いることができる。化学強化では、化学強化液が、例えば300 ~ 400 に加熱され、洗浄したガラス基板が、例えば200 ~ 300 に予熱された後、ガラス基板が化学強化液中に、例えば1時間~5時間浸漬される。

このように、ガラス基板を化学強化液に浸漬することによって、ガラス基板の表層のリチウムイオン及びナトリウムイオンが、化学強化液中のイオン半径が相対的に大きいナトリウムイオン及びカリウムイオンにそれぞれ置換され、ガラス基板が強化される。なお、化学強化処理されたガラス基板は洗浄される。例えば、硫酸で洗浄された後に、純水等で洗浄される。

【0046】

(8) 第2研磨(最終研磨)工程

次に、化学強化されて十分に洗浄されたガラス基板に第2研磨が施される。第2研磨は、主表面の鏡面研磨を目的とする。第2研磨による取り代は、例えば5 μm程度である。第2研磨工程によってナノピット及び/又はナノスクラッチが全て除去された基板を安定して量産するためには、第1研磨工程において生ずるナノピット及び/又はナノスクラッチの深さの10倍以上の取り代とすることが好ましい。第2研磨では例えば、第1研磨で用いた研磨装置を用いる。このとき、第1研磨と異なる点は、遊離砥粒の種類及び粒子サイズが異なることと、樹脂ポリッシャの硬度が異なることである。

第2研磨に用いる遊離砥粒として、例えば、スラリーに混濁させたコロイダルシリカ等の微粒子(粒子サイズ:直径10~50nm程度)が用いられる。これにより、ガラス基板の主表面の表面粗さをさらに低減でき、端部形状を好ましい範囲に調整できる。

研磨されたガラス基板を中性洗剤、純水、IPA等を用いて洗浄することで、磁気ディスク用ガラス基板が得られる。

【0047】

[磁気ディスク]

磁気ディスクは、磁気ディスク用ガラス基板を用いて以下のようにして得られる。

磁気ディスクは、例えば磁気ディスク用ガラス基板(以下、単に「基板」という。)の主表面上に、主表面に近いほうから順に、少なくとも付着層、下地層、磁性層(磁気記録層)、保護層、潤滑層が積層された構成になっている。

例えば基板を、真空引きを行った成膜装置内に導入し、DCマグネトロンスパッタリング法にてAr雰囲気中で、基板の主表面上に付着層から磁性層まで順次成膜する。付着層としては例えばCrTi、下地層としては例えばCrRuを用いることができる。磁性層としては、例えばCoPt系合金を用いることができる。また、L₁₀規則構造のCoPt系合金やFePt系合金を形成して熱アシスト磁気記録用の磁性層とすることもできる。上記成膜後、例えばCVD法によりC₂H₄を用いて保護層を成膜し、続いて表面に窒素を導入する窒化処理を行うことにより、磁気記録媒体を形成することができる。その後、例えばPFPE(パーフルオロポリエーテル)をディップコート法により保護層上に塗布することにより、潤滑層を形成することができる。

作製された磁気ディスクは、好ましくは、DFH(Dynamic Flying Height)コントロール機構を搭載した磁気ヘッドと、磁気ディスクを固定するためのスピンドルとを備えた、磁気記録再生装置としての磁気ディスクドライブ装置(HDD(Hard Disk Drive))に組み込まれる。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0048】

以下に、本発明を実施例によりさらに説明する。但し、本発明は実施例に示す態様に限定されるものではない。

【0049】

(1) 熔融ガラスの作製

本実施形態の磁気ディスク用ガラス基板の効果を確認するために、製造した磁気ディスク用ガラス基板から2.5インチの磁気ディスク(外径65mm、内径20mm、板厚0.635mm)を作製した。作製した磁気ディスク用ガラス基板のガラスの組成は、下記の通りである。

(ガラスの組成)

質量%表示で、 SiO_2 を65.08%、 Al_2O_3 を15.14%、 Li_2O を3.61%、 Na_2O を10.68%、 K_2O を0.35%、 MgO を0.99%、 CaO を2.07%、 ZrO_2 を1.98%、 Fe_2O_3 を0.10%、有する組成からなるアモルファスのアルミノシリケートガラスであり、ガラス転移温度が510である。

【0050】

(2) ガラス基板の作製

清澄、均質化した上記熔融ガラスをパイプから一定流量で流出するとともにプレス成形用の下型で受け、下型上に所定量の熔融ガラス塊が得られるよう流出した熔融ガラスを切断刃で切断した。そして熔融ガラス塊を載せた下型をパイプ下方から直ちに搬出し、下型と対向する上型および胴型を用いて、薄肉円盤状にプレス成形した。プレス成形品を変形しない温度にまで冷却した後、型から取り出してアニールする。その後、プレス成形により得られたガラス基板に対して、ラッピング加工を行った。ラッピング加工では、遊離砥粒としてアルミナ砥粒(#1000の粒度)を用いた。

【0051】

(3) コアリング加工、およびチャンファリング加工

円筒状のダイヤモンドドリルを用いて、円盤状のガラス基板の中心部に内孔を形成し、円環状のガラス基板とした(コアリング)。そして内周端面および外周端面をダイヤモンド砥石によって研削し、所定の面取り加工を施した(チャンファリング)。

【0052】

(4) 端面研磨工程

次に、円環状のガラス基板の端面について、ブラシ研磨方法により、鏡面研磨を行った。このとき、研磨砥粒としては、酸化セリウム砥粒を含むスラリー(遊離砥粒)を用いた。この端面研磨工程により、ガラス基板の端面は、パーティクル等の発塵を防止できる鏡面状態に加工された。

【0053】

(5) 主表面に対する第1研磨工程

図1に示した研磨装置にガラス基板をセットして研磨を行った。研磨工程に使用される研磨液は、研磨剤としてのジルコニア(ZrO_2)を5~20重量%、第1添加剤としてのヘキサメタリン酸ナトリウムを0.01~5重量%、第2添加剤としてのセルロースを0.01~5重量%、を純水ろ過水(RO水)もしくは純水に混入させて十分に攪拌して生成した。また、このときのジルコニアの平均粒径(D50)は0.5 μm で湿式法で製造されたものとした。このジルコニア粒子の1次粒子径は120nmである。

実施例のガラス基板については、研磨の後にホスホン酸液へ浸漬させた。具体的には、純水にホスホン酸1vol%を添加してpH=1~3、温度40に調整したホスホン酸液を用意して、40~80kHzの超音波をガラス基板に照射させつつ、10分間浸漬させた。表1に示すように、実施例1~4ではそれぞれ、ホスホン酸液に含まれるホスホン酸が異なる。比較例のガラス基板については、研磨の後にホスホン酸液へ浸漬させなかった。

その後、実施例及び比較例のガラス基板について、フッ素イオンを含む洗浄液を使用し

10

20

30

40

50

て超音波洗浄法で洗浄し、さらに純水を使用してリンス洗浄し、最後にIPA蒸気乾燥を行った。洗浄液として、ケイフッ酸を0.01 [mol/L]、硫酸を1 [mol/L]、アスコルビン酸を0.1 [mol/L] 含むものを使用した。超音波洗浄法では、超音波の周波数は40 kHzとし、50 で4分間の洗浄を行った。

【0054】

〔評価方法〕

ガラス基板に対して洗浄を行った後、実施例及び比較例のガラス基板の表面の清浄度（汚れの程度）を目視検査及び顕微鏡にて評価した。清浄度は、クリーンルームの暗幕エリア内にて集光ランプを使用して、実施例及び比較例のガラス基板について100枚ずつのサンプルを評価し、ガラス基板の端部に汚れが見られなかったガラス基板の枚数の割合（%）を算出した。なお、主表面については、いずれもほぼ良好であった。また、汚れが見られたサンプルについて、汚れた部分のSEM/EDXによる詳細調査を行ったところ、いずれもジルコニアの砥粒が発見された。よって清浄度が高いものほどジルコニア砥粒をよく洗浄除去することができていると判断される。

10

【0055】

【表1】

	研磨剤	洗浄前の ホスホン酸液の 浸漬有無	ホスホン酸	清浄度
比較例1	ZrO ₂	無	---	50%
実施例1	ZrO ₂	有	PBTC (リン酸基：1,分子量：270)	85%
実施例2	ZrO ₂	有	HEDP (リン酸基：2,分子量：206)	100%
実施例3	ZrO ₂	有	NTMP (リン酸基：3,分子量：299)	95%
実施例4	ZrO ₂	有	EDTMP (リン酸基：4,分子量：436)	80%

20

30

【0056】

表1の評価結果により、ジルコニア砥粒を研磨剤として含む研磨液を使用してガラス基板の主表面を研磨した後、フッ素イオンを含む洗浄液を用いた洗浄を行う前にホスホン酸液にガラス基板を浸漬（接触）させることによって、ガラス基板の端部の表面の清浄度が良好となることがわかる。特に、ホスホン酸としてHEDP又はNTMP含む液にガラス基板を浸漬させることによって、ガラス基板の表面の清浄度が極めて良好となることがわかる。これは、HEDP及びNTMPのジルコニア粒子に対するキレート効果と分散効果が特に高いためである。

また、表1の評価結果により、概ねホスホン酸の分子量が小さくなるにつれて清浄度が良好になることがわかる。これは、ホスホン酸液に対するホスホン酸の溶解度を高くできるので、ガラス基板の表面に析出して污染源となる恐れがなく、また、ジルコニア粒子に対するキレート効果と分散効果が高くなるためである。特に分子量が300以下の場合（HEDP、NTMP、又はPBTC）に、清浄度が比較的良好となる。

40

【0057】

以上、本発明の磁気ディスク用ガラス基板の製造方法について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されず、本発明の主旨を逸脱しない範囲において、種々の改良や変更をしてもよいのは勿論である。

【符号の説明】

【0058】

50

- 10 研磨パッド
- 30 キャリア
- 40 上定盤
- 50 下定盤
- 61 太陽歯車
- 62 内歯車
- 71 研磨液供給タンク
- 72 配管

【 図 1 】

